

研究課題：バイオマスを原料とした液体燃料製造のための環境調和型
新規ナノ構造触媒の開発

非常勤研究員 劉 振林

1. 研究内容

バイオマスのガス化によって得られた合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）から合成液体炭化水素（軽油など）を作る反応（Fischer-Tropsch 合成反応）用コバルト系触媒の高性能化を行った。

本年度の研究内容は助触媒として第二酸化物をシリカ担体孔内に導入し、助触媒添加効果を検討することであった。シリカ担体（Q-10、平均細孔径 10 ナノ）に第二担体を修飾したコバルト触媒を開発した。全担体に対してコバルト金属含有率は 10wt%であった。アルミナ酸化物をシリカ担体に導入した複合酸化物担体を作り、金属として、コバルトを含浸させた。複合酸化物とコバルトの間の相互作用によって、より活性の高い触媒を目指した。

2. 研究結果

流通式スラリー相反応装置を用い、担体修飾コバルト/シリカ触媒の特性をスラリー相 FT 合成反応で測った。

Table.1 より、アルミナの担持量の増加に伴い、副生成物メタンの選択率が下がった。また、10wt%アルミナ担持された触媒の CO 転化率が一番高いことが分かった。原因としては、アルミナの担持量をあまり多くすることによって、コバルトとの相互作用が強くなり、還元度が低くなり、転化率も下がったと推測している。

Table.2 より、逐次含浸と共含浸による調製されたアルミナ修飾した触媒はいずれも高い活性を実現した。Table.3 により、アルミナ添加により、触媒の金属表面積が増加し、分散度も増加し、各触媒の還元度が同じで、TOF も同じことがわかった。従って、アルミナの添加によって、コバルトが還元度維持しながら高分散し、金属表面積を向上させ、高い活性を寄与したことが分かった。アルミナはコバルトーシリカの相互作用をうまく調節したと言える。

Table.1 アルミナで修飾された触媒の特性とその FT 反応結果

Al ₂ O ₃ 担持 量(wt%)	BET (m ² /g)	Pore Vol. (ml/g)	CO Conversion(%)		Selectivity(%)		α
			Max	Min	CH ₄	CO ₂	
0	283.0	1.22	46.5	42.4	8.33	0.56	0.86
5	272.8	1.264	61.8	54.2	9.11	0.52	0.83
10	270.0	1.233	66.5	55.4	7.90	0.47	0.84
15	262.3	1.147	63.5	53.7	7.86	0.60	0.84

圧力：1.0Mpa, 温度：240℃, 触媒：1 g, W/F：5g h mol⁻¹

Table. 2 各アルミナ添加された触媒の FT 合成反応結果

Method	Al ₂ O ₃ Loading (%)	CO Conv. (%)	CH ₄ Sel. (%)	CO ₂ Sel.(%)	^a
impregnation	0	46.5	8.33	0.56	0.86
impregnation	5	61.8	9.11	0.52	0.83
impregnation	10	66.5	7.9	0.47	0.84
impregnation	15	63.5	7.86	0.60	0.84
coimpregnation	5	63.9	8.07	0.53	0.83
coimpregnation	10	64.2	7.65	0.49	0.83
coimpregnation	15	62.3	8.56	0.62	0.82

圧力 : 1.0Mpa, 温度 : 240°C, 触媒 : 1 g, W/F : 5g h mol⁻¹

Table.3 各アルミナ添加された触媒の特性

Method	Al ₂ O ₃ Loading (%)	Co Particle Size (nm)		Reduction degree(%) ^b	Co dispersion (%) ^c	TOF ^d (s ⁻¹)	Act.Metal S.A. ^g (m ² /g)
		XRD	H ₂ ^a				
impregnation	0	13	19.09	67.01	5.217	0.15	2.366
impregnation	5	6	14.22	60.38	7.000	0.16	2.863
impregnation	10	6	13.41	61.38	7.426	0.16	3.085
impregnation	15	7	15.01	59.17	6.636	0.17	2.757
coimpregnation	5	6	13.33	64.03	7.470	0.14	3.237
coimpregnation	10	6	13.91	66.83	7.160	0.15	3.238
coimpregnation	15	6	13.70	66.87	7.273	0.14	3.292

a: Determined by H₂ chemisorption.

b: Calculated by TPR from 323 K to 1073 K.

c: Calculated from H₂ chemisorption at 373 K.

d: Based on H₂ total uptake determined by H₂ chemisorption analysis.